Agrégation de Physique 2022-2023

RAPPORT DE TP N°1

la dismutation

Table des matières

1 Introduction **3**
1.1 Contexte scientifique 3
1.2 Objectifs du TP 3

2 Étude Théorique **3**
2.1 Réactions mises en jeu 3
2.1.1 Réaction cinétique (lente) 3
2.1.2 Réaction de titrage (rapide) 3
2.2 Loi de vitesse intégrée (Ordre 1) 3
2.3 Relation avec le volume de titrage 4

3 Matériel et Méthodes **4**
3.1 Matériel et Solutions 4
3.2 Protocole Expérimental (Méthode des prélèvements) 4

4 Réponses aux questions **4**

5 Conclusion **5**

1 Introduction

1.1 Contexte scientifique

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), ou eau oxygénée, est une espèce métastable à température ambiante. Elle peut jouer à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur, ce qui conduit à sa réaction sur elle-même, appelée dismutation. Bien que thermodynamiquement favorisée ($\Delta_r G^\circ < 0$), cette réaction est cinétiquement très lente en l'absence de catalyseur.

1.2 Objectifs du TP

L'objectif principal est de déterminer la loi de vitesse de la dismutation de H_2O_2 catalysée par les ions ferriques (Fe^{3+}). Plus spécifiquement, nous chercherons à :
— Vérifier que la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à H_2O_2.
— Déterminer la constante de vitesse apparente k.
— Mettre en œuvre la technique de suivi par prélèvements et trempe chimique.

2 Étude Théorique

2.1 Réactions mises en jeu

2.1.1 Réaction cinétique (lente)

La dismutation de l'eau oxygénée s'écrit :

$$2H_2O_2(aq) \xrightarrow{Fe^{3+}} 2H_2O(l) + O_2(g) \tag{1}$$

Le catalyseur utilisé est le chlorure de fer III ($FeCl_3$).

2.1.2 Réaction de titrage (rapide)

Pour déterminer la concentration résiduelle de H_2O_2 à l'instant t, on dose des prélèvements par une solution de permanganate de potassium ($KMnO_4$) en milieu acide. Couples : MnO_4^-/Mn^{2+} et O_2/H_2O_2.

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O \tag{2}$$

2.2 Loi de vitesse intégrée (Ordre 1)

Supposons une cinétique d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 :

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_{app}[H_2O_2]$$

Attention : par convention pour ce TP, on englobe souvent le coefficient stœchiométrique dans la constante observée ou on travaille directement sur la vitesse de disparition :

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2]$$

L'intégration entre $t = 0$ et t donne :

$$\ln\left(\frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_t}\right) = k \cdot t \quad \text{ou} \quad \ln[H_2O_2]_t = -k \cdot t + \text{cte} \tag{3}$$

2.3 Relation avec le volume de titrage

À l'équivalence du dosage d'un prélèvement de volume V_p :

$$\frac{n(MnO_4^-)}{2} = \frac{n(H_2O_2)_t}{5} \implies [H_2O_2]_t = \frac{5}{2}\frac{C_{titrant} \cdot V_{eq}(t)}{V_p}$$

La concentration étant directement proportionnelle au volume équivalent V_{eq}, la loi cinétique devient :

$$\ln(V_{eq}(t)) = -k \cdot t + \ln(V_{eq}(0)) \tag{4}$$

3 Matériel et Méthodes

3.1 Matériel et Solutions

- **Solutions :**
  - Eau oxygénée commerciale diluée (approx. 0.05 à 0.1 mol/L).
  - Solution de $KMnO_4$ titrée ($C_{ox} = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L).
  - Solution de $FeCl_3$ (catalyseur) à 0.1 mol/L.
  - Acide sulfurique concentré H_2SO_4 (pour la trempe et l'acidification).
- **Verrerie :** Burette de 25 mL, Erlenmeyers, Pipettes jaugées (10 mL, 2 mL), Bécher réactionnel thermostaté, Chronomètre.

3.2 Protocole Expérimental (Méthode des prélèvements)

1. **Préparation de la trempe :** Dans 8 erlenmeyers numérotés, verser environ 20 mL d'eau distillée glacée et 5 mL d'acide sulfurique (la glace et l'acide bloquent la réaction cinétique).
2. **Lancement :** Dans un grand bécher sous agitation, introduire $V_{eau} = 200$ mL de solution de H_2O_2.
3. À $t = 0$, ajouter 5 mL de catalyseur $FeCl_3$. Déclencher le chronomètre.
4. **Prélèvements :** Aux instants $t = 2, 5, 8, 12, 16, 20, 30$ min, prélever $V_p = 10$ mL du mélange réactionnel et l'injecter immédiatement dans un erlenmeyer contenant la solution de trempe.
5. **Dosage :** Titrer le contenu de chaque erlenmeyer par le permanganate jusqu'à l'obtention d'une coloration rose persistante. Noter $V_{eq}(t)$.

4 Réponses aux questions

Q1. Qu'appelle-t-on réaction de dismutation ?

Une réaction de dismutation est une réaction d'oxydoréduction dans laquelle une même espèce chimique (ici H_2O_2) réagit en tant qu'oxydant et en tant que réducteur pour donner deux espèces distinctes (ici H_2O et O_2).

Q2. Pourquoi faut-il acidifier la solution de permanganate ?

Le pouvoir oxydant du permanganate dépend du pH. En milieu acide, MnO_4^- est réduit en Mn^{2+} (incolore/rose pâle) selon une réaction à 5 électrons. En milieu neutre ou

basique, il formerait du MnO_2 (brun) solide, ce qui rendrait le repérage de l'équivalence impossible et modifierait la stœchiométrie.

Q3. Comment agit le catalyseur Fe^{3+} ?

Il agit en formant des complexes intermédiaires avec les molécules d'eau oxygénée (mécanisme de Haber-Weiss ou similaire), abaissant l'énergie d'activation de la réaction. Il est régénéré à la fin du cycle catalytique.

Q4. Pourrait-on suivre cette réaction par une autre méthode ?

Oui, on pourrait :

— Mesurer le volume de dioxygène (O_2) dégagé au cours du temps (gazométrie).

— Suivre l'absorbance si on utilise un catalyseur coloré dont la teinte change temporairement, ou par spectrophotométrie UV (H_2O_2 absorbe dans l'UV).

Q5. Que se passerait-il si on doublait la quantité de catalyseur ?

La constante de vitesse apparente k dépend linéairement de la concentration en catalyseur : $k = k_{cat}[Catalyseur]$. Si on double $[Fe^{3+}]$, la vitesse de réaction double et $t_{1/2}$ est divisé par deux. L'ordre global de la réaction changerait si on considérait le catalyseur comme réactif.

5 Conclusion

Ce TP a permis d'étudier la cinétique de dismutation de l'eau oxygénée catalysée par les ions ferriques. L'utilisation de la méthode chimique (prélèvements et titrage redox) a confirmé que la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport au peroxyde d'hydrogène. La constante de vitesse déterminée dans nos conditions expérimentales est $k \approx 0.05$ min^{-1}. Cette expérience illustre parfaitement les concepts de catalyse homogène, de vitesse de réaction et l'importance des techniques de trempe en cinétique chimique.